

PCT

特許協力条約に基づいて公開



<b>(51) 国際特許分類6</b>  <b>C01B 15/10</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際</b> WO 9606801A1  <b>(43) 国際公開日</b> 1996年3月7日(07.03.96)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP95/01726 <b>(22) 国際出願日</b> 1995年8月30日(30.08.95)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平6/240481 1994年8月30日(30.08.94) JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 東海電化工業株式会社 (TOKAI DENKA KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区大手町1丁目6番1号 Tokyo, (JP) <b>(72) 発明者：および</b> <b>(75) 発明者／出願人 (米国についてのみ)</b> 佐藤完二(SATO, Kanji)[JP/JP] 〒417 静岡県富士市今泉2065-2 Shizuoka, (JP) 米山茂樹(YONEYAMA, Shigeki)[JP/JP] 〒417 静岡県富士市今宮983-59 Shizuoka, (JP) 吉永雄一郎(YOSHINAGA, Yuichiro)[JP/JP] 〒420 静岡県静岡市岳美10-2 Shizuoka, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 斉藤武彦, 外(SAITO, Takehiko et al.) 〒107 東京都港区赤坂1丁目1番18号 赤坂大成ビル Tokyo, (JP)		<b>(81) 指定国</b> AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UG, US, UZ, VN, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許(KE, MW, SD, SZ, UG).  添付公開書類 国際調査報告書
<b>(54) Title : SODIUM PERCARBONATE THAT IS STABLE AND EXCELLENT IN SOLUBILITY</b>  <b>(54) 発明の名称</b> 安定で溶解性に優れた過炭酸ナトリウム  <b>(57) Abstract</b> Sodium percarbonate improved in stability and solubility by coating the same with (A) at least one compound selected from among sulfates and silicates, (B) at least one compound selected from among salts of mono- and dicarboxylic acids bearing four or more carbon atoms, and (C) at least one compound selected from among salts of sulfated oils, $\alpha$ -olefinsulfonic acids and mono- and dialkyl sulfosuccinates.		

L1 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2004 ACS on STN  
 AN 124:347477 CA  
 ED Entered STN: 19 Jun 1996  
 TI Sodium percarbonate with coatings for good stability and solubility  
 IN Sato, Kanji; Yoneyama, Shigeki; Yoshinaga, Yuichiro  
 PA Tokai Denka Kogyo Kabushiki Kaisha, Japan; Yoshinaga, Yuichiro  
 SO PCT Int. Appl., 22 pp.  
 CODEN: PIXXD2  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C01B015-10  
 CC 49-5 (Industrial Inorganic Chemicals)  
 Section cross-reference(s): 40, 42, 46, 63

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	WO 9606801	A1	19960307	WO 1995-JP1726	19950830

<--

W: AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
 GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG,  
 MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ,  
 TM, TT  
 RW: KE, MW, SD, SZ, UG, AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT,  
 LU, MC, NL, PT, SE, BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE,  
 SN, TD, TG

	AU 9533543	A1	19960322	AU 1995-33543	19950830
PRAI	JP 1994-240481		19940830		
	WO 1995-JP1726		19950830		

CLASS

	PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
	WO 9606801	ICM	C01B015-10
AB	Na percarbonate is coated with the following compds. for improving stability and solubility: (A) $\geq 1$ compound selected from sulfates and silicates, (B) $\geq 1$ compound selected from salts of C $\geq 4$ mono- and dicarboxylic acids, and (C) $\geq 1$ compound selected from salts of sulfated oils and $\alpha$ -olefinsulfonic acids, and mono- and dialkyl sulfosuccinates. The Na percarbonate can be used for bleaching agent, etc.		
ST	sodium percarbonate coating stability soly; bleaching agent sodium percarbonate coating		
IT	Carboxylic acids, uses Silicates, uses Sulfates, uses		
	RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (coatings; sodium percarbonate with coatings for good stability and solubility)		
IT	Bleaching agents (sodium percarbonate with coatings for good stability and solubility for)		
IT	Soybean oil RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (sulfated, sodium salt; sodium percarbonate with coatings for good stability and solubility)		
IT	Sulfonic acids, uses RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (1-alkene, coating; sodium percarbonate with coatings for good		

stability and solubility)

IT Fatty acids, uses  
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (animal-oil, sodium salt, coatings; sodium percarbonate with coatings for good stability and solubility)

IT Carboxylic acids, uses  
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (di-, coatings; sodium percarbonate with coatings for good stability and solubility)

IT Fats and Glyceridic oils  
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (rice bran, sulfated, sodium salt; sodium percarbonate with coatings for good stability and solubility)

IT Naphthenic acids, uses  
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (sodium salts, coatings; sodium percarbonate with coatings for good stability and solubility)

IT Oils  
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (sulfated, coatings; sodium percarbonate with coatings for good stability and solubility)

IT Castor oil  
 Rape oil  
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (sulfated, sodium salt; sodium percarbonate with coatings for good stability and solubility)

IT 86-55-5D,  $\alpha$ -Naphthoic acid, sodium salt 112-85-6D, Behenic acid, potassium salt 141-22-0D, Ricinoleic acid, sodium salt 142-62-1D, Caproic acid, sodium salt 143-19-1, Sodium oleate 505-70-4D, Muconic acid, sodium salt 506-30-9D, Arachic acid, sodium salt 532-32-1, Sodium benzoate 577-11-7 593-29-3, Potassium stearate 629-25-4, Sodium laurate 822-16-2, Sodium stearate 822-17-3, Sodium linoleate 1312-76-1, Potassium silicate 1344-09-8, Sodium silicate 1639-66-3 1984-06-1, Caprylic acid, sodium salt 4615-13-8, Sodium  $\alpha$ -hexadecenesulfonate 4692-52-8 5144-51-4, Sodium di-butyl sulfosuccinate 6834-92-0, Sodium metasilicate 7487-88-9, Magnesium sulfate, uses 7757-82-6, Sodium sulfate, uses 7778-80-5, Potassium sulfate, uses 13502-25-5D, Sodium  $\alpha$ -dodecenesulfonate, sodium salt 17264-54-9, p-Toluic acid, sodium salt 17265-14-4, Sodium sebacate 31746-03-9D, Butanedioic acid, sulfo-, mono-octyl ester, sodium salt 59471-15-7, Potassium crotonate 79120-44-8 133186-19-3, Sodium mono-octyl sulfosuccinate  
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (coatings; sodium percarbonate with coatings for good stability and solubility)

IT 3313-92-6, Sodium percarbonate  
 RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); PRP (Properties); PROC (Process)  
 (sodium percarbonate with coatings for good stability and solubility)

=>

(57) 要約

過炭酸ナトリウムの安定性と溶解性を改善する。

過炭酸ナトリウムに、(A) 硫酸塩及び珪酸塩からなる群から選ばれた少なくとも1の化合物、(B) 炭素数4以上のモノー及びジーカルボン酸塩からなる群から選ばれた少なくとも1の化合物、並びに(C) 硫酸化油塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、モノー及びジールキルスルホコハク酸エステル塩から成る群から選ばれた少なくとも1の化合物を被覆する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア共和国	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー		スラヴィア共和国	TD	チャード
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トーゴ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	JP	日本	MW	マラウイ	TR	トルコ
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CN	中国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	US	米国
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド	VN	ヴィエトナム

## 明 細 書

## 安定で溶解性に優れた過炭酸ナトリウム

産業上の利用分野

本発明は安定で溶解性に優れた過炭酸ナトリウムに係り、特に漂白剤として洗剤等に配合して使用するに適する安定で、溶解性に優れた過炭酸ナトリウムに関する。

発明の背景技術

過炭酸ナトリウムは固体粉粒体状物であり、漂白剤、洗浄剤、殺菌剤等として、一般に広く使用されている。漂白剤としての過炭酸ナトリウムは低温での溶解性に優れ、漂白効果が高く、また通常の保存状態では、安定な化合物である。しかしながら過炭酸ナトリウムは湿度の高い状態での保存や、洗剤との配合に於いて不安定である等の欠点がある。家庭用洗剤に於いては、過炭酸ナトリウムを漂白剤として一定量配合した製品が特に望ましい。しかしながら、洗剤との配合に於いてはビルダーとして使用されるゼオライトや洗剤中に含まれる微量の水分に接触するとその安定性を失い、漂白効果がなくなるのみならず洗剤の効力をも失活する恐れがある。これ等の問題を解決すべく従来より種々提案がなされている。例えば、特公昭 63-56167号に於いては、スルホン酸マグネシウム塩又は硫酸エステルマグネシウム塩により被覆せしめる方法、特公昭 63-57362号では、これ等マグネシウム塩に更にアルカリ又はアルカリ土類金属の硫酸塩又は塩酸塩により被覆せしめる方法、特開昭 60-118606号では、ホウ酸もしくは部分的に中和されたホウ酸塩及び撥水剤により被覆せしめる方法、特開昭 59-194000号ではホウ酸塩及びマグネシウム化合物により被覆せしめる方法、特開昭 50-129500号では、界面活性剤及び界面活性剤と相溶性の水不溶性化合物との混合物で被覆せしめる方法が提案されている。これ等の方法は、いずれも特定の薬剤を被覆することによって、洗剤成分との接触を避け

、過炭酸ナトリウムを安定化する方法であるが、これ等従来の方法では、高湿条件での保存時や洗剤配合時の安定化効果がいずれも不十分であり、実用上到底満足し得るものではない。

本発明者等は先に特開平 3 - 4 0 9 0 9 号で過炭酸ナトリウムに、炭素数 4 以上のモノカルボン酸、ジカルボン酸及びその塩類からなる群から選ばれた少なくとも 1 の化合物、並びにアルカリ金属およびアルカリ土類金属の硫酸塩、硝酸塩及び珪酸塩からなる群から選ばれた少なくとも 1 の化合物とを含有せしめた組成物を提案した。これは洗剤配合時の安定化は不十分ながらある程度の効果を示すが、溶解速度が遅く、洗剤等に配合して使用するには実用上溶解性が不充分であるという欠点がある。

#### 発明の要約

本発明者等は前記の問題を解決すべく鋭意研究の結果、過炭酸ナトリウムに、(A) 硫酸塩及び珪酸塩からなる群から選ばれた少なくとも 1 の化合物、(B) 炭素数 4 以上のモノー及びジカルボン酸塩からなる群から選ばれた少なくとも 1 の化合物、並びに (C) 硫酸化油塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、モノー及びジアルキルスルホコハク酸エステル塩から成る群から選ばれた少なくとも 1 の化合物を被覆することにより、従来技術に比し顕著に優れた効果が得られることを発見し、本発明に至った。

即ち本発明は、過炭酸ナトリウムに、(A) 硫酸塩及び珪酸塩からなる群から選ばれた少なくとも 1 の化合物、(B) 炭素数 4 以上のモノー及びジカルボン酸塩からなる群から選ばれた少なくとも 1 の化合物、並びに (C) 硫酸化油塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、モノー及びジアルキルスルホコハク酸エステル塩から成る群から選ばれた少なくとも 1 の化合物を被覆してなる、洗剤配合時の安定性が従来の過炭酸ナトリウムに比べ著しく改善され、さらに溶解性にも優れた過炭酸ナトリウムを提供するものである。

発明の好ましい態様

本発明において（Ａ）成分の又は珪酸塩を構成する塩としてはアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩が好ましい。硫酸塩の例としては、例えば硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウムが、珪酸塩の例としては、例えば珪酸ナトリウム（１号、２号、３号）、メタ珪酸ナトリウム、オルト珪酸ナトリウム、及び珪酸カリウムがある。特に硫酸ナトリウムが好ましい。

本発明において（Ｂ）成分の炭素数４以上のモノー又はジーカルボン酸塩を構成するカルボン酸としては、例えば酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、アラキン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸、シクロヘキサンカルボン酸、クロトン酸、２－メチルアクリル酸、２－エチルヘキシル酸、ソルビン酸、２，４－ペンタジェン酸、ゾーマリン酸、オレイン酸、リノレン酸、リノール酸、リシノレイン酸、ガドレン酸、エルカ酸、セラコレイン酸、安息香酸、ジフェニル酢酸、トルイル酸、*p*－*t*－ブチル安息香酸、フェニル酢酸、ベンゾイル安息香酸、エチル安息香酸、２，３，５－トリメチル安息香酸、 $\alpha$ －ナフトエ酸、 $\beta$ －ナフトエ酸、２－メチルナフトエ酸、セバシン酸、ウンデカン酸、ドデカン二酸、ブラシリン酸、テトラデカ二酸、タブシン酸、イタコン酸、ムコン酸、ナフテン酸、牛脂脂肪酸、馬脂脂肪酸、羊脂脂肪酸、豚脂脂肪酸、ヤシ油脂肪酸、パーム油脂肪酸、パーム核油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、ヒマン油脂肪酸、米ぬか油脂肪酸、ナタネ油脂肪酸、及び水素添加前記油脂肪酸等がある。通常炭素数８～２２の飽和又は不飽和脂肪族モノカルボン酸が好ましく、特に炭素数８～１８の飽和又は不飽和カルボン酸が好ましい。塩としてはアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、たとえばナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩又はカルシウム塩がある。

本発明において（Ｃ）成分の硫酸化油塩としては、例えば硫酸化オリーブ油、

硫酸化ヒマシ油、硫酸化大豆油、硫酸化落花生油、硫酸化綿実油、硫酸化ナタネ油、硫酸化米ぬか油、硫酸化鯨油、硫酸化魚油及び硫酸化牛脂等の動植物油脂を原料とする硫酸化油のナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩がある。特に硫酸化ヒマシ油のナトリウム塩が好ましい。

$\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩としては好ましくは $C_6-30$ の $\alpha$ -オレフィンのスルホン化により得られるものがあり、これは通常アルケニルスルホン酸塩とヒドロキシアルカンスルホン酸塩の混合物の形をしている。例えば $\alpha$ -デセンスルホン化物、 $\alpha$ -ドデセンスルホン化物、 $\alpha$ -ヘキサデセンスルホン化物、 $\alpha$ -オクタデセンスルホン化物及び $\alpha$ -エイコセンスルホン化物のナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩がある。

モノー及びジールキルスルホコハク酸エステル塩としては好ましくは $C_{1-20}$ の第1級又は第2級アルコールのモノー及びジールキルスルホコハク酸エステル塩がある。更に好ましくは $C_{4-18}$ の第1級又は第2級アルコールのモノー及びジールキルスルホコハク酸エステル塩がある。例えばアルキル基がメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、アミール、イソアミール、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、ラウリル、ミリスチール、パルミチル、ステアリル、エイコシル、ベヘニル基であるモノー及びジールキルスルホコハク酸エステルのナトリウム、カリウム、マグネシウム及びカルシウムの塩がある。

本発明の被覆剤において、(A)群、(B)群及び(C)群の化合物をそれぞれ単独で、又は2種類の群を組合せて過炭酸ナトリウムに被覆せしめても十分な効果は得られず、(A)群、(B)群及び(C)群の化合物の三者を併用することにより、はじめて十分な効果が得られるものである。

例えば、(A)群から選ばれた少なくとも一の化合物と(B)群から選ばれた少なくとも一つの化合物を併用して過炭酸ナトリウムに被覆せしめた場合には洗



剤配合時の安定性は不十分ながら比較的良好なものが得られるが、溶解速度が遅く、実用上使用が困難となる。(A)群、(B)群及び(C)群の化合物を併用することによりはじめて安定性が良好で、溶解速度も速いものが得られる。

被覆の順序は特に制限はないが、(A)群の化合物を被覆し、次いで(B)群及び(C)群の化合物を混合して被覆する方法が好ましい。(B)群の化合物と(C)群の化合物の混合比率は(B)群の化合物と(C)群の合計量が同じ場合(B)群化合物の比率が多いと溶解速度が遅くなる傾向にあり、又(C)群化合物の比率が多いと溶解速度は速くなるが、安定性が低下する傾向にある。(B)群と(C)群の化合物の混合物に於ける(B)群化合物の比率は10～90重量%が好ましく、30～70重量%がより好ましい。

(A)群化合物の被覆量は1～30重量%が好ましく、5～20重量%がより好ましい。(B)群及び(C)群化合物の被覆量はそれぞれ0.1～10重量%が好ましく、0.5～5重量%がより好ましい。(A)群化合物が1%以下、(B)群及び(C)群の化合物の各々が0.1%以下では十分な効果が得られず、また(A)群化合物にあっては30%以上、(B)群及び(C)群化合物のいずれも10%以上では十分な効果は得られるが有効酸素濃度を必要以上に減少せしめることとなる。

本発明の被覆剤は水又は有機溶媒で溶液として被覆に供することが好ましい。特に水溶液が好ましい。この場合の被覆方法は、特に制限されるものではないが、被覆剤を付着させると共に溶媒を速やかに除去し得る方法が好ましく、このような被覆に用い得る装置の具体例としてはパンコーティング装置、転動コーティング装置、流動コーティング装置、流動転動コーティング装置等がある。特に好ましいのは流動コーティング装置である。

尚本発明の被覆剤はスラリー状で、被覆することも可能である。例えば(A)群化合物をスラリー状とし、(B)群及び(C)群化合物を溶液の形で被覆する

ことも可能である。(B)群及び(又は)(C)群化合物を溶液とし、この溶液に(A)群化合物を粉末状で添加してスラリーとして、これを被覆することも可能である。

スラリー状で被覆せしめるに当たり、各成分粒子は細かい程有効である。好ましい粒径は $250\mu$ 以下である。スラリーの被覆に用い得る装置としては過炭酸ナトリウム粒子の破碎が少なく、均一に被覆できる装置であればよく、例えば前記被覆装置の他、容器回転型混合機、容器固定軸回転型混合機及び両混合機を組合せた複合機等も使用可能である。

本発明で被覆処理される過炭酸ナトリウムは特に限定するものではなく結晶のまま又は造粒により顆粒状としたものいずれも使用可能である。好ましくは顆粒状である。顆粒の大きさは $0.1\sim 2\text{mm}$ 、特に $0.5\sim 1\text{mm}$ 程度が好ましい。造粒して顆粒状にするに際し、予め過炭酸ナトリウムに一般的な添加剤である炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、キレート剤等の安定剤及びCMC、ポリアクリル酸ソーダ等の結合剤等を添加することもできる。

いかに実施例及び比較例をあげて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は実施例によって限定されるものではない。尚パーセントはいずれも結晶水等を含まない純分換算での重量表示である。

### 実施例

#### 実施例1～42

炭酸ナトリウムと過酸化水素を水溶液中で反応せしめ、生成した結晶を遠心濾過によって分離し、得られた湿潤状態の過炭酸ナトリウムに炭酸ナトリウム3%、結合剤としてカルボキシメチルセルロース0.5%及び3号珪酸ナトリウム0.2%添加し、次いで純水にて混合物全体の含水率11%に調製して混合した。つぎに穴径 $0.8\phi\text{mm}$ のスクリーンを取り付けたスクリュウ横押出式造粒機にて顆粒と成し、流動乾燥機にて乾燥した。得られた顆粒400gを流動式噴霧コ

ーティング装置にて105～110℃の熱風を送風しながら、表1の(A)群化合物の項で示す物質を10～25%、50℃の水溶液と成し、少量ずつ所定量を噴霧した。

次いで表1の(B)群及び(C)群化合物を混合し、10～20%、50℃の水溶液と成し、少量ずつ所定量を噴霧して浸透及び被覆せしめた。噴霧終了後そのまま5分間乾燥した。得られた過炭酸ナトリウム顆粒の有効酸素濃度は11～13%であった。この様にして得られた過炭酸ナトリウム顆粒5gと市販直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩系重質粉末洗剤(合成ゼオライト10%、水分3%含有)45gとよく混合し、39mmφ×85mmHのポリエチレンの開放容器に入れ50℃、相対湿度80%の条件下で45時間放置後、残存有効酸素を測定し、安定度(有効酸素残存率)を算出した。

又溶解率(1分間)の測定は6cmの攪拌羽根と電導電流測定電極を取り付けた1リットルビーカーに、20℃1リットルの純水を入れ200rpmで攪拌羽根を回転させ、直流電圧2Vをかけておき、得られた過炭酸ナトリウム顆粒1gを投入し、電流値を測定して1分間の溶解率を算出した。結果を表1に示す。

$$\text{溶解率} = \frac{\text{投入1分後の電流値}}{\text{溶解完了時の電流値}} \times 100 \text{ パーセント}$$

有効酸素の測定はヨードチオ硫酸ナトリウム酸化還元滴定法で行った。尚、比較のため、被覆前の過炭酸ナトリウム顆粒、(A)群、(B)群及び(C)群化合物を単独で被覆せしめたもの並びに(A)群と(B)群化合物を被覆せしめたものについても同様に試験を行い、結果を比較例として表2に示した。

表 1

実施例 No	被 覆 剤						安定度	溶解率
	(A) 群化合物	添加率	(B) 群化合物	添加率	(C) 群化合物	添加率		
1	硫酸ナトリウム	10 %	カブロン酸ナトリウム	1.5 %	硫酸化ヒマシ油ナトリウム	1.5 %	90 %	100 %
2	"	"	カブリン酸ナトリウム	"	"	"	90	"
3	"	"	カブリン酸ナトリウム	"	"	"	92	"
4	"	"	ラウリン酸ナトリウム	"	"	"	91	"
5	"	"	ステアリン酸カリウム	"	硫酸化オリーブ油ナトリウム	"	91	"
6	"	"	"	7.0	"	2.0	95	85
7	硫酸カリウム	"	アラキン酸ナトリウム	1.5	"	1.5	89	100
8	硫酸ナトリウム	"	オレイン酸ナトリウム	0.5	硫酸化ヒマシ油ナトリウム	0.5	84	"
9	"	"	"	1.5	"	1.5	90	"
10	"	"	オレイン酸カリウム	7.0	硫酸化ヒマシ油カリウム	2.0	95	92

表 1 (続き)

実施例 No.	被 覆 剤						安定度	溶解率
	(A) 群化合物	添加率	(B) 群化合物	添加率	(C) 群化合物	添加率		
11	硫酸ナトリウム	15 %	オレイン酸ナトリウム	1.5 %	硫酸化ヒマシ油ナトリウム	1.5 %	92 %	100 %
12	硫酸マグネシウム	5	"	"	"	"	88	"
13	3号珪酸ナトリウム	3	"	"	"	"	89	98
14	メタ珪酸ナトリウム 硫酸ナトリウム	5 5	"	"	"	"	90	100
15	ケイ酸カリウム	5	"	"	硫酸化大豆油ナトリウム	"	90	"
16	硫酸カリウム	12	リノール酸ナトリウム	"	"	"	89	"
17	硫酸マグネシウム	5	リシノレイン酸ナトリウム	"	硫酸化ナタネ油カリウム	"	89	"
18	硫酸ナトリウム	10	ベヘニン酸カリウム	"	硫酸化牛脂ナトリウム	"	88	"
19	"	"	クロトン酸カリウム	"	"	"	92	"

表 1 (続き)

実施例 No.	被 覆 剤						安定度	溶解率
	(A) 群化合物	添加率	(B) 群化合物	添加率	(C) 群化合物	添加率		
20	硫酸ナトリウム	10 %	2-メチルアリル酸 ナトリウム	1.5 %	硫酸化米ぬか油ナト リウム	1.5 %	90 %	100 %
21	"	"	ヘキシル酸ナトリウ ム	"	"	"	91	"
22	"	"	2-エチルヘキシル 酸ナトリウム	"	硫酸化ヒマシ油ナト リウム	"	90	"
23	"	"	"	2.0	"	"	93	"
24	"	"	"	0.5	"	0.5	89	"
			安息香酸ナトリウム	"	モノオクチルスルホ コハク酸ナトリウム	"		
25	"	"	2-エチルヘキシル 酸ナトリウム	0.5	硫酸化ヒマシ油ナト リウム	1.5	90	"
			オレイン酸ナトリウ ム	"				
26	"	"	ドデカン二酸ナトリ ウム	1.5	α-ドデセンスルホ ン化物のナトリウム 塩	"	87	"
27	"	"	テトラデカ二酸ナト リウム	"	"	"	88	"

表 1 (続き)

実施例 No.	被 覆 剤						安定度	溶解率
	(A) 群化合物	添加率	(B) 群化合物	添加率	(C) 群化合物	添加率		
28	硫酸ナトリウム	10 %	セバシン酸ナトリウム	1.5 %	$\alpha$ -ヘキサデセンシルホン化物のナトリウム塩	1.5 %	88 %	100 %
29	硫酸ナトリウム 硫酸マグネシウム	8 2	安息香酸ナトリウム	"	"	"	90	"
30	硫酸カリウム	10	P-トリエル酸ナトリウム	"	$\alpha$ -オクタデセンシルホン化物のナトリウム塩	"	88	"
31	"	"	ムコン酸ナトリウム	"	" 硫酸化ヒマシ油ナトリウム	0.5 0.5	89	"
32	硫酸ナトリウム 1号珪酸ナトリウム	10 2	$\alpha$ -ナフトエ酸ナトリウム	"	モノラウリルスルホコハク酸ナトリウム	1.5	92	"
33	硫酸ナトリウム	10	ナフテン酸ナトリウム (#125)	"	ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム	"	91	98
34	"	"	牛脂脂肪酸ナトリウム	"	モノオクチルスルホコハク酸ナトリウム	"	91	100

表 1 (続き)

実施例 No.	被 覆 剤						安定度	溶解率
	(A) 群化合物	添加率	(B) 群化合物	添加率	(C) 群化合物	添加率		
35	硫酸ナトリウム	10 %	馬脂脂肪酸ナトリウム	1.5 %	ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム	1.5 %	91 %	100 %
36	"	"	ヤシ油脂肪酸ナトリウム	"	"	"	90	"
37	"	"	パーム油脂肪酸ナトリウム	"	ジブチルスルホコハク酸ナトリウム	"	89	"
38	"	"	大豆油脂肪酸ナトリウム	"	"	"	88	"
39	"	"	アミニ油脂肪酸ナトリウム	"	ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウム	"	90	"
40	"	"	水素添加牛脂脂肪酸ナトリウム	"	モノオクチルスルホコハク酸ナトリウム	"	91	"
41	"	"	ヒマシ油脂肪酸ナトリウム	"	"	"	90	"
42	"	"	牛脂ソーダ石鹼 } 混合物 ヤシ油ソーダ石鹼 } 80 % 20 %	"	"	"	92	"



表 2

比較 例 No	被 覆 剤					安定度	溶解率
	(A) 群化合物	添加率	(B) 群化合物	添加率	(C) 群化合物	添加率	
1	—	%	—	%	—	%	100 %
2	硫酸ナトリウム	10	—		—		100
3	"	20	—		—		100
4	—		ステアリン酸ナトリウム	1.5	—		43
5	—		"	7.0	—		28
6	—		—		硫酸化ヒマシ油ナトリウム	2.0	100
7	—		—		$\alpha$ -ドデセンスルホン化物のナトリウム塩	"	"
8	—		—		モノオクチルスルホンコハク酸ナトリウム	"	"
9	硫酸ナトリウム	10	ステアリン酸ナトリウム	1.5	—		42

表 2 (続き)

比較例 No	被 覆 剤						安定度	溶解率
	(A) 群化合物	添加率	(B) 群化合物	添加率	(C) 群化合物	添加率		
10	硫酸ナトリウム	15 %	ステアリン酸ナトリウム	7.0 %	—	%	72 %	28 %
11	"	"	牛脂ソーダ石鹼 } 混合物 ヤシ油ソーダ石鹼 } 80 % 20 %	7.0	—		71	25
12	"	"	—	.	硫酸化ヒマシ油ナトリウム	2.0	55	100
13	"	"	—		モノオクチルスルホン コハク酸ナトリウム	"	57	100

## 実施例 43～45

(B) 群化合物及び(C) 群化合物の所定量を計量し、(B) 群化合物と(C) 群化合物を混合し、混合物で20%水溶液を作成した。この水溶液に粒径150  $\mu\text{m}$ 以下の粉末状(A) 群化合物を所定量添加、良く混合してスラリーを作成した。

一方実施例1～42と同様にして造粒・乾燥して得られた顆粒状過炭酸ナトリウム3kgを5リットル用2軸式リボンブレンダーに投入40rpmで回転しておき、作成したスラリーを滴下した。滴下後5分間攪拌を続け被覆せしめ、105～110℃の熱風を送風しながら、流動乾燥機で乾燥した。得られた過炭酸ナトリウム顆粒の有効酸素濃度は12～13%であり、実施例1～42と同様にして測定した安定度及び溶解率の結果を表3に示す。

表 3

実施例 No.	浸透被覆剤					安定度	溶解率 (1 分間)
	(A) 群化合物	添加率	(B) 群化合物	添加率	(C) 群化合物	添加率	
43	硫酸ナトリウム	12 %	オレイン酸ナトリウム	1.5 %	硫酸化ヒマシ油ナトリウム	1.5 %	100 %
44	"	"	ヘキシル酸ナトリウム	"	"	"	"
45	"	"	2-エチルヘキシル酸ナトリウム	"	"	"	"

## 請求の範囲

1. 過炭酸ナトリウムに、(A) 硫酸塩及び珪酸塩からなる群から選ばれた少なくとも1の化合物、(B) 炭素数4以上のモノー及びジーカルボン酸塩からなる群から選ばれた少なくとも1の化合物、並びに(C) 硫酸化油塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、モノー及びジアルキルスルホコハク酸エステル塩から成る群から選ばれた少なくとも1の化合物を被覆してなる安定で溶解性に優れた過炭酸ナトリウム。
2. 硫酸塩、珪酸塩、モノー及びジカルボン酸塩硫酸化油塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、モノー及びジアルキルスルホコハク酸エステル塩を構成する塩が、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩である請求項1記載の過炭酸ナトリウム。
3. 過炭酸ナトリウムに対し(A)成分を1～30重量パーセント、(B)及び(C)成分をそれぞれ0.1～10%重量パーセント被覆してなる請求項1及び2のいずれか1項記載の過炭酸ナトリウム。
4. (A)成分が硫酸ナトリウムである請求項1～3のいずれか1項記載の過炭酸ナトリウム。
5. (B)成分が炭素数8～18の飽和又は不飽和脂肪酸のナトリウム塩である請求項1～4のいずれか1項記載の過炭酸ナトリウム。
6. (C)成分が硫酸化油のナトリウム塩である請求項1～5のいずれか1項記載の過炭酸ナトリウム。
7. 過炭酸ナトリウムが顆粒状である請求項1～6のいずれか1項記載の過炭酸ナトリウム。
8. (A)成分が被覆された後に(B)成分と(C)成分が混合状態で被覆されている請求項1～7のいずれか1項記載の過炭酸ナトリウム。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01726

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C01B15/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C01B15/10, C11D7/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho

1926 - 1995

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-310402, A (Nippon Paroxaide K.K.), November 22, 1993 (22. 11. 93), Lines 2 to 16, upper left column, page 1 (Family: none)	1 - 8
A	JP, 47-15412, A (Laborlt Industries Ltd.), August 22, 1972 (22. 08. 72), Lines 11 to 12, lower left column, page 14, lines 7 to 9, upper left column, page 15 & BE, 778578, A & DE, 2203885, A & FR, 2123476, A & ZA, 7200373, A & GB, 1370626, A & US, 3847830, A & CH, 557875, A	1 - 8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

November 13, 1995 (13. 11. 95)

Date of mailing of the international search report

December 12, 1995 (12. 12. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C01B15/10

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C01B15/10, C11D7/54

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1995年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-310402, A (日本パーオキサイド株式会社), 22. 11月. 1993 (22. 11. 93), 第1頁左上欄第2-16行 (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 47-15412, A (ラボールト・インダストリーズ・リミ テッド), 22. 8月. 1972 (22. 08. 72), 第14頁左下欄第11-12行, 第15頁左上欄第7-9行 & BE, 778578, A&DE, 2203885, A	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日  
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献  
(理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日  
の後に公表された文献「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と  
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため  
に引用するもの「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規  
性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文  
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性  
がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

13. 11. 94

## 国際調査報告の発送日

1212.95

## 名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

後 谷 陽 一

4 G

9 3 4 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3418

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	<p>&amp;FR, 2123476, A&amp;ZA, 7200373, A</p> <p>&amp;GB, 1370626, A&amp;US, 3847830, A</p> <p>&amp;CH, 557875, A</p>	